

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001176334  
PUBLICATION DATE : 29-06-01

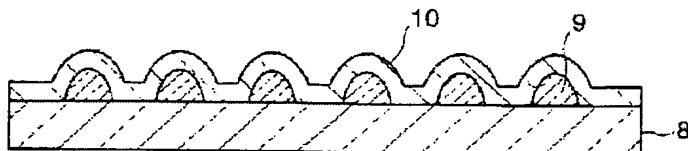
APPLICATION DATE : 17-12-99  
APPLICATION NUMBER : 11359290

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : TAKANO AKIMI;

INT.CL. : H01B 5/14 C23C 14/08 H01L 29/43  
H01L 31/04

TITLE : TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM  
AND ITS MANUFACTURING METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive film that has an unevenness in a surface thereof that allows the employment of heat treatment in low-temperature regions free of heat-caused deterioration of other layers and its manufacturing method.

SOLUTION: A transparent conductive film having an unevenness on a surface thereof, comprising a transparent conductive convex sections 9, 12 formed by placing drops of alcoxide solution containing a composite oxide of indium oxide and tin oxide on a substrate 8 or transparent conductive layer 11 and performing conducting heat treatment and hydrotreatment on the drops and a transparent conductive coated layers 10, 13 consisting of a composite oxide of indium oxide and tin oxide are formed by lamination through the use of a physical vapor deposition method so that the composite oxide covers the transparent conductive convex section and the substrate or the transparent conductive layer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176334

(P2001-176334A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

H 0 1 B 5/14

H 0 1 B 5/14

A 4 K 0 2 9

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

D 4 M 1 0 4

H 0 1 L 29/43

H 0 1 L 29/46

Z 5 F 0 5 1

31/04

31/04

M 5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-359290

(22) 出願日

平成11年12月17日 (1999.12.17)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 山下 信樹

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 米倉 義道

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

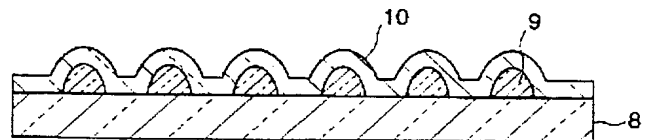
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 他層の熱劣化を生じない低温度域での熱処理を採用することができる表面に凹凸を持つ透明導電膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に凹凸を持つ透明導電膜であって、酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴を基板8または透明導電層11の上に付着させ、該付着液滴を熱処理し加水処理することにより形成された透明導電性凸部9、12と、この透明導電性凸部および前記基板または前記透明導電層を覆うように物理的蒸着法を用いて積層形成された酸化インジウム・酸化錫複合酸化物からなる透明導電性被覆層10、13と、を具備する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に凹凸を持つ透明導電膜であって、酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴を基板または透明導電層の上に付着させ、該付着液滴を熱処理し加水処理することにより形成された透明導電性凸部と、この透明導電性凸部および前記基板または前記透明導電層を覆うように物理的蒸着法を用いて積層形成された酸化インジウム・酸化錫複合酸化物からなる透明導電性被覆層と、を具備することを特徴とする透明導電膜。

【請求項2】 前記透明導電性凸部は、直径0.05～200 $\mu\text{m}$ の円に内接する大きさの擬似半球状であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項3】 前記透明導電性凸部を形成するための熱処理温度は100～150℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項4】 前記液滴が付着される透明導電層は、物理的蒸着法を用いて基板上に積層形成されていることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項5】 表面に凹凸を持つ透明導電膜の製造方法において、酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴を基板または透明導電層上に付着させる工程と、前記付着液滴を熱処理し加水処理することにより硬化させ、透明導電性凸部を形成する工程と、前記透明導電性凸部の上に物理的蒸着法により透明導電層を積層形成する工程と、を具備することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項6】 前記透明導電性凸部を形成する工程では、スプレイノズルを用いて酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液を基板または透明導電層の上に噴霧するか、又は酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含む金属アルコキシド溶液に超音波を印可して霧状の液滴を発生させ、これを基板または透明導電層の上に供給することを特徴とする請求項5記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項7】 前記透明導電性凸部を形成する工程では、100～150℃の温度域に付着液滴を加熱することを特徴とする請求項5記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項8】 前記液滴が付着される透明導電層は、物理的蒸着法を用いて基板上に積層形成されることを特徴とする請求項5記載の透明導電膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜及びその製造方法に係り、特に太陽電池用の透明導電膜及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】透明導電膜は、例えばアモルファス・シ

リコン（以下、 $a\text{-Si}$ と記す）膜を発電層とする太陽電池の電極に用いられる。図1に $a\text{-Si}$ 太陽電池の構造の一例を示す。太陽電池は、ガラス基板1と、ガラス基板1の上に表面透明電極として酸化錫（以下 $\text{SnO}_2$ と記す）からなる透明導電膜2と、その一部の上に積層された $a\text{-Si}$ 層3と、さらにその上に裏面透明電極として積層された酸化インジウム・酸化錫複合酸化物（以下、ITOと記す）からなる透明導電膜4と、さらにその上に積層されたアルミニウム電極膜5と、別に透明導電膜2の上に集電電極として形成されたアルミニウム電極6とを備えている。光7は基板1および透明導電膜2を通過して $a\text{-Si}$ 層3に入射し、ここで光起電力を生じる。透明導電膜2は、公知の熱化学的蒸着法により形成され、その厚みは約1 $\mu\text{m}$ であり、その表面には0.1 $\mu\text{m}$ 以下の凹凸が形成されている。この凹凸は光起電力の増大つまり発電効率向上に大きく寄与する。この理由は、第一に、ガラス側から入射した光は透明導電膜2、 $a\text{-Si}$ 層3の界面での凹凸により反射され難くなり、 $a\text{-Si}$ 層3中に有効に取り込まれるということ、第二に、透明導電膜4とアルミニウム電極膜界面で反射された光は透明導電膜2、 $a\text{-Si}$ 層3界面へ戻されるが、その際の入射角が大きくなるので、全反射され外へ行かない割合が増加することにある。ここで、透明導電膜4も透明導電膜2と同様に表面に凹凸を形成すると、入射光が全反射されて外へ行かない割合が増加し、より発電効率向上につながる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このITOからなる表面に凹凸を持つ透明導電膜4を製造する方法には真空蒸着法等が用いられている。しかし、真空蒸着法では表面に凹凸を有する構造の透明導電膜4は製造可能であるが、350℃以上に基材を加熱する必要がある。この350℃以上の温度域での熱処理を用いて $a\text{-Si}$ 層3上に透明導電膜4を形成すると、発電層の $a\text{-Si}$ 層3が結晶化したり、ドーピングした不純物の拡散により発電効率が大幅に低下するなどの不都合を生じる。このため、 $a\text{-Si}$ 層3の結晶化やドーピングした不純物の拡散が起こらない約150℃以下での基板温度で表面に凹凸構造を持ち、尚且つ高透過率を示し、低抵抗のITOからなる透明導電膜及びその製造方法が求められている。

【0004】本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、他層の熱劣化を招くことのない低温度域での熱処理を採用することができる表面に凹凸を持つ透明導電膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る透明導電膜は、表面に凹凸を持つ透明導電膜であって、酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴

を基板または透明導電層の上に付着させ、該付着液滴を熱処理し加水処理することにより形成された透明導電性凸部と、この透明導電性凸部および前記基板または前記透明導電層を覆うように物理的蒸着法を用いて積層形成された酸化インジウム・酸化鉛複合酸化物からなる透明導電性被覆層と、を具備することを特徴とする。

【0006】この場合に、上記の透明導電性凸部は直径0.05～200  $\mu\text{m}$ の円に内接する大きさの擬似半球状をなしていることが望ましい。図4および図8に示すように、透明導電性凸部となる液滴の直径が0.05～200  $\mu\text{m}$ の範囲では太陽電池性能の評価の指標とする短絡電流  $I_{sc}$  が高く、かつ安定するからである。このような透明導電性凸部は、例えば図3の(a)および図7の(a)に示すように液滴を付着させたものを熱処理し加水処理することにより、図2および図6に示すような擬似半球状の形状となる。

【0007】透明導電性凸部を形成するための熱処理温度は100～150℃の範囲とすることが好ましい。熱処理温度が100℃を下回るとゲル化(硬化)反応が進行又は促進されなくなるので、熱処理温度の下限値を100℃とした。一方、熱処理温度が150℃を超えるとa-Si 発電層が熱劣化(結晶化)するで、熱処理温度の上限値を150℃とした。このような低温度域の熱処理によりa-Si 発電層の熱劣化やドーピング不純物の拡散を実質的に生じることなく、金属アルコキシドからなるゾル溶液がゲル化(硬化)し、付着液滴が所望の強度を有するようになり、これが透明導電性凸部となる。さらに透明導電性凸部の上に透明導電性被覆層を被覆形成すると、その表面が凹凸になり、ここで入射光が全反射されることにより高い発電効率を得られるようになる。

【0008】なお、熱処理の加熱保持時間は5～30分間とすることが望ましい。加熱保持時間が5分間未満ではゲル化(硬化)反応が不十分になる一方で、加熱保持時間が30分間を超えるとゲル化(硬化)反応がそれ以上進行せず、効果が飽和してしまい不経済となるからである。

【0009】なお、加水処理は大気中に含まれる湿分と金属アルコキシドが反応するので、通常は加湿器などを用いる特別な処理をする必要はない。

【0010】本発明に係る透明導電膜の製造方法は、表面に凹凸を持つ透明導電膜の製造方法において、酸化インジウム・酸化鉛複合酸化物を含むアルコキシド溶液の液滴を基板または透明導電層上に付着させる工程と、前記付着液滴を熱処理し加水処理することにより硬化させ、透明導電性凸部を形成する工程と、前記透明導電性凸部の上に物理的蒸着法により透明導電層を積層形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0011】上記の透明導電性凸部を形成する工程では、スプレイノズルを用いて酸化インジウム・酸化鉛複

合酸化物を含むアルコキシド溶液を基板または透明導電層の上に噴霧するか、又は酸化インジウム・酸化鉛複合酸化物を含むアルコキシド溶液に超音波を印可して霧状の液滴を発生させ、これを基板または透明導電層の上に供給することが望ましい。

【0012】なお、液滴が付着される透明導電層は、物理的蒸着法(Physical vapor deposition: 以下PVD法と略す)を用いて基板上に積層形成することができる。PVD法は、真空中で原材料を加熱またはイオン照射することによりはじき出し(スパッタリング)により蒸気またはスパッタ粒子とし、これらを基板上に堆積させる方法である。例えば、処理室内に基板をセットし、 $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$  Torrの範囲となるまで処理室内を予備排気し、処理室内の基板を30～150℃の温度域に加熱する。そして、処理室内にアルゴンガスのような放電ガスを導入し、処理室内の圧力が $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$  Torrの範囲となるように圧力制御する。この圧力範囲を外れると処理室内での放電が不安定となるからである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照しながら本発明の種々の好ましい実施の形態について説明する。

【0014】(第1の実施形態)図2～図5を参照しながら本発明の第1の実施形態について説明する。

【0015】先ず、無アルカリガラス板からなる基板8に向けてスプレイノズルから酸化インジウム・酸化鉛複合酸化物を含むアルコキシド溶液を噴霧し、基板8の表面に液滴を付着させる。この噴霧法により生成される液滴の粒径にはばらつきがあるが、0.05～200  $\mu\text{m}$ の粒度分布となるように、ノズルの液吐出口径を調整するとともに、液の吐出圧力が制御される。なお、スプレイノズルから噴霧する方法の代わりとして、超音波噴霧法を用いても同様の液滴を基板の上に付着させることができる。噴霧法による液滴の付着操作は室温大気圧下で行なった。

【0016】次に、基板8を約120℃の温度で約30分間加熱保持した後、これを室温まで放置し、大気中の湿分と金属アルコキシドとを反応させ、基板8上に付着した液滴を硬化(ゲル化)させる。これにより図3の(a)に示す半球状構造を持つ多数のITO凸部9が基板8上に形成される。

【0017】次に、その上にITO被覆層10を形成する具体的方法について説明する。

【0018】PVD成膜には、例えば特願平11-233996号の出願明細書・図面に記載のスパッタ装置を用いる。上記の半球状構造を持つITO9を形成した基板8を、真空容器内の基板電極に設置し、 $2 \times 10^{-6}$  Torr以下に予備排気する。また、ヒータにより基板8を約150℃に加熱する。そして、ガス導入口よりアルゴンガス、もしくはアルゴン・酸素混合ガスを導入す

る。このとき圧力を約 $5 \times 10^{-3}$  Torr に調整する。

【0019】次に、整合器を介して高周波電源より高周波電力を基板電極に対向したITOターゲットを接着したターゲットホルダーに印加する。放電が発生し、生成したアルゴンイオンがターゲット表面に衝突し、ターゲット表面より膜材料からなるスパッタ粒子が飛び出し、半球状構造を持つITO9および基板8上に堆積し、ITO被覆層10が形成される。膜厚は $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、このようにして得られたITO被覆層10の抵抗率は $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、全光線透過率は82%となり、従来の透明導電膜と同等であることが確認された。

【0020】図3の(a)は、上述したようにして形成した本発明による透明導電膜の光学顕微鏡による顕微鏡写真を示すものであり、半球状構造を持つITOが多数形成され凹凸形状を示していることが判明した。これに対して図3の(b)は、半球状構造を持つITOを形成せず、直接PVD法によりITO膜を作製した透明導電膜の光学顕微鏡による顕微鏡写真を示すものであり、表面は平滑で凹凸形状が現れていない。

【0021】図4は、横軸に付着液滴の直径( $\mu\text{m}$ )をとり、縦軸に短絡電流Isc(相対強度)をとって、第1の実施形態に係る透明導電膜における液滴直径(透明導電性凸部の直径)と短絡電流との関係を示す特性線図である。図に示すように、透明導電性凸部となる液滴の直径が $0.05 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の範囲では太陽電池性能の評価の指標とする短絡電流Iscが高く、かつ安定することが判明した。

【0022】図5は本発明による透明導電膜と従来の透明導電膜を備える太陽電池の短絡電流の比較を示すグラフである。太陽電池の構成は図1に示す通りとし、図1において透明導電膜4を上述した本発明の第1の実施例による製造方法により形成した太陽電池である。比較例として従来の手法で作製した透明導電膜を用いた太陽電池の短絡電流を1とすると、本発明による透明導電膜を用いた太陽電池の短絡電流は1.4と大幅に増加しており、大きな光電変換効率を有していることが判明した。また、半球状構造を持つITO凸部9の大きさが、直径 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満、 $200\text{ }\mu\text{m}$ を超える円に内接する形状となると、この短絡電流向上の効果は表れない。

【0023】(第2の実施形態)次に図6～図9を参照しながら本発明の第2の実施形態について説明する。

【0024】まず、基板8上にITO膜11を作製する具体的作製法は次の通りである。

【0025】PVD法として上記の第1実施形態と同じスパッタ装置を用いた。無アルカリガラス等からなる基板8を、真空容器内の基板電極に設置し、 $2 \times 10^{-6}$  Torr以下に予備排気する。またヒータにより、基板8を $150^\circ\text{C}$ に加熱する。そして、ガス導入口よりアルゴンガス、もしくはアルゴン・酸素混合ガスを導入する。

この時圧力は $5 \times 10^{-3}$  Torr に調整する。次に整合器を介して、高周波電源より高周波電力を、基板電極に対向したITOターゲットを接着したターゲットホルダーに印加すると、放電が発生し、生成したアルゴンイオンがターゲット表面に衝突し、ターゲット表面より膜材料からなるスパッタ粒子が飛び出し、基板8に堆積しITO膜11が形成する。膜厚は $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0026】次に半球状構造を持つITO12の具体的な作製法は次の通りである。

【0027】酸化インジウム・酸化錫複合酸化物を含むアルコキシド溶液等をノズルを用いたスプレー法により液滴とし、ITO膜11上に付着させる。次に、 $120^\circ\text{C}$ で30分熱処理し、半球状構造を持つITO12を形成する。また、ここで液滴の発生法としては、超音波噴霧等を用いても同等の形状のITOを形成することができ。

【0028】次に、その上にITO膜13を作製する具体的な作製法は次の通りである。

【0029】PVD法としては、ITO膜11を作製したと同じ、スパッタ法を用いる。上記のITO膜11上に半球状構造を持つITO12を形成した基板8を、真空容器内の基板電極に設置し、スパッタ法により、半球状構造を持つITO12、ITO膜11上にITO膜13を形成する。膜厚は $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、このようにして得られたITOの抵抗率は $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、全光線透過率81%と従来作られているものと同等である。

【0030】図7の(a)は上述したようにして形成した本発明による透明導電膜の光学顕微鏡による顕微鏡写真を示すもので、半球状構造を持つITOが多数形成され凹凸形状を示していることがわかる。これに対して図7の(b)は半球状構造を持つITOを形成せず、直接PVD法によりITO膜を作製した透明導電膜の光学顕微鏡による顕微鏡写真を示すもので、表面は平滑で凹凸形状は現れていない。

【0031】図8は、横軸に付着液滴の直径( $\mu\text{m}$ )をとり、縦軸に短絡電流Isc(相対強度)をとって、第2の実施形態に係る透明導電膜における液滴直径(透明導電性凸部9の直径)と短絡電流との関係を示す特性線図である。図に示すように、透明導電性凸部となる液滴の直径が $0.05 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の範囲では太陽電池性能の評価の指標とする短絡電流Iscが高く、かつ安定することが判明した。

【0032】図9は本発明による透明導電膜と従来の透明導電膜を備える太陽電池の短絡電流の比較を示すグラフである。太陽電池の構成は図1に示す通りとし、図1において透明導電膜4を上述した本発明の第1の実施例による製造方法により形成した太陽電池である。比較例とし半球状構造を持つITOを形成しない手法で作製し

た透明導電膜を用いた太陽電池の短絡電流を1とすると、本発明による透明導電膜を用いた太陽電池の短絡電流は1.5と大幅に増加しており、大きな光電変換効率を有している。また、半球状構造を持つITOの大きさが、直径0.5 $\mu\text{m}$ 未満、200 $\mu\text{m}$ を超える円に内接する形状となると、この短絡電流向上の効果は表れない。

### 【0033】

【発明の効果】本発明の透明導電膜は、約150℃以下の低温度域で基板上に凹凸構造を形成することができ、高透過率であり、低抵抗である。本発明の透明導電膜を用いた太陽電池によれば、大きな短絡電流が得られ、光電変換効率が著しく向上する。

### 【図面の簡単な説明】

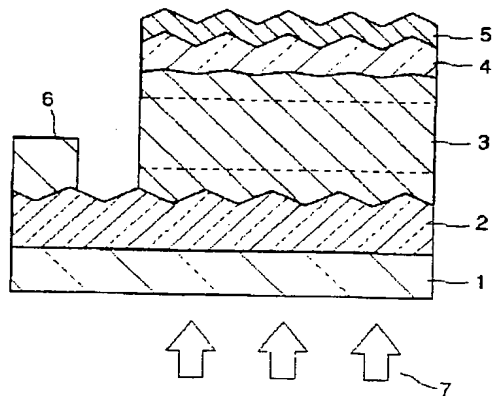
【図1】太陽電池の構造の一例を示す断面模式図。

【図2】本発明の第1の実施形態に係る透明導電膜を示す断面図。

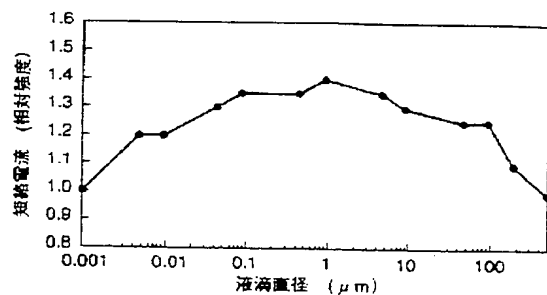
【図3】(a)は本発明の第1の実施形態に係る透明導電膜を光学顕微鏡により撮影した顕微鏡写真、(b)は従来の透明導電膜を光学顕微鏡により撮影した顕微鏡写真。

【図4】第1の実施形態に係る透明導電膜における液滴直径(透明導電性凸部の直径)と短絡電流との関係を示す特性線図。

【図1】



【図4】



【図5】短絡電流について本発明の第1実施例の透明導電膜を有する太陽電池と従来の透明導電膜を有する太陽電池とを比較して示す棒グラフ図。

【図6】本発明の第2の実施形態に係る透明導電膜を示す断面模式図。

【図7】(a)は本発明の第2の実施形態に係る透明導電膜を光学顕微鏡により撮影した顕微鏡写真、(b)は従来の透明導電膜を光学顕微鏡により撮影した顕微鏡写真。

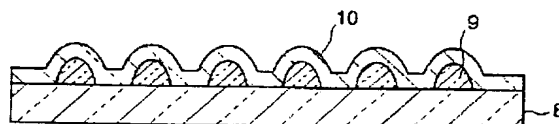
【図8】第2の実施形態に係る透明導電膜における液滴直径(透明導電性凸部の直径)と短絡電流との関係を示す特性線図。

【図9】短絡電流について本発明の第2実施例の透明導電膜を有する太陽電池と従来の透明導電膜を有する太陽電池とを比較して示す棒グラフ図。

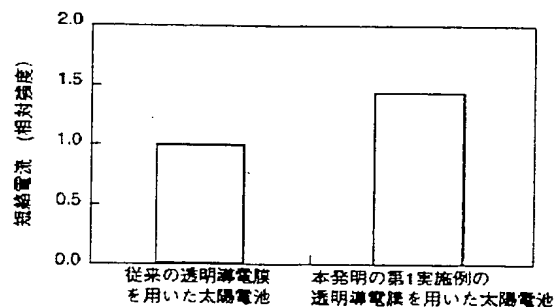
### 【符号の説明】

- 1, 8…基板、
- 2, 4…透明導電膜、
- 3…充電層(a-Si層)、
- 5…Al電極層、
- 6…Al電極、
- 9, 12…透明導電性凸部(ITO凸部)
- 10, 13…透明導電性被覆層(ITO被覆層)
- 11…透明導電層(ITO下地層)。

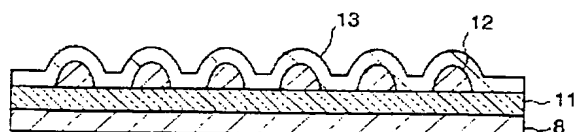
【図2】



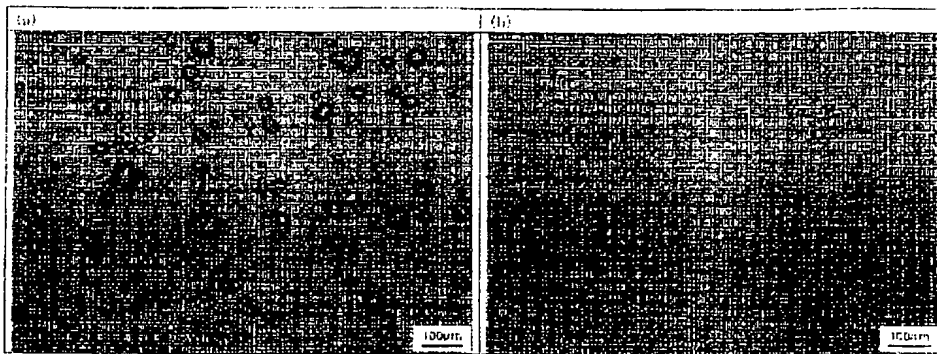
【図5】



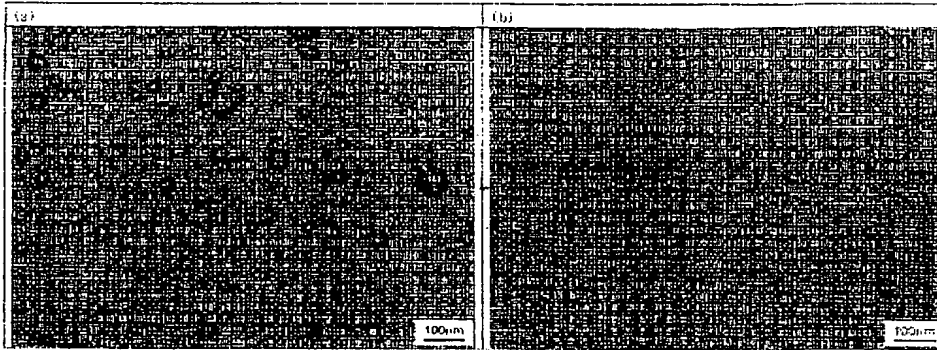
【図6】



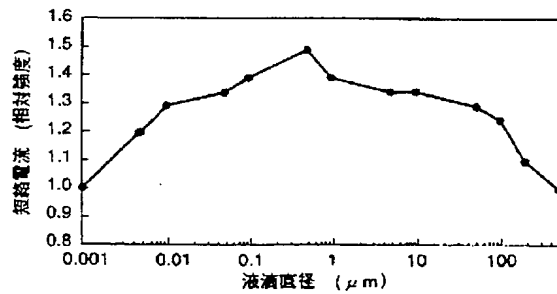
【図5】



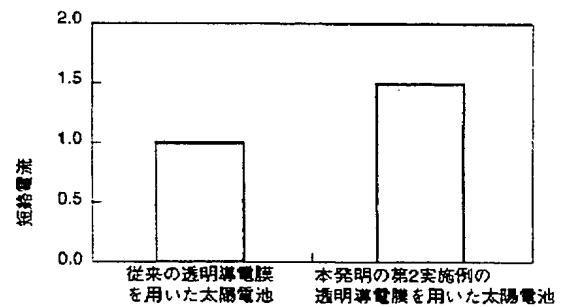
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 森田 章二  
 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1  
 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内  
 (72)発明者 高野 暁己  
 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
 菱重工業株式会社長崎研究所内

Fターム(参考) 4K029 AA29 BA45 BA50 BC09 BD00  
 FA06 FA07  
 4M104 BB36 DD37 DD51 FF13 GG20  
 5F051 FA04 FA19  
 5G307 FA01 FB01 FC03 FC08